

0350917

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    6 月    9 日  
Date of Application:

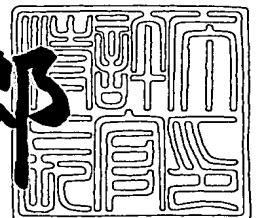
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 6 3 8 6 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 6 3 8 6 1 ]

出      願      人                      株 式 会 社 東 芝  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    7 月    8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 0 5 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000301664

【提出日】 平成15年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01J 9/39

【発明の名称】 冷陰極型電子放出素子の製造方法、冷陰極型電子放出素子、及び冷陰極型電子放出素子の駆動方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

【氏名】 石塚 芳樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

【氏名】 福田 勝義

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108855

【弁理士】

【氏名又は名称】 蔵田 昌俊

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 冷陰極型電子放出素子の製造方法、冷陰極型電子放出素子、及び冷陰極型電子放出素子の駆動方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に間隙を隔てて一対の電極を形成する工程、前記一対の電極の間隙に、前記一対の電極にそれぞれ電氣的に接続された、亀裂部を有する導電性薄膜を形成する工程、前記導電性薄膜上に導電性堆積物からなる電子放出部を形成する工程、及び前記電子放出部にプラズマを利用した処理を施し、前記亀裂部のギャップを拡張する工程を具備することを特徴とする冷陰極型電子放出素子の製造方法。

【請求項 2】 前記プラズマはハロゲン化合物を含有し、前記電子放出部の表面近傍には、炭素－ハロゲン結合が存在していることを特徴とする請求項 1 に記載の冷陰極型電子放出素子の製造方法。

【請求項 3】 基板上に間隙を隔てて形成された一対の電極と、前記一対の電極の間隙に形成され、前記一対の電極にそれぞれ電氣的に接続された、亀裂部を有する導電性薄膜と、前記導電性薄膜上に形成された導電性堆積物からなる電子放出部とを具備し、前記電子放出部は、プラズマを利用した処理により前記亀裂部のギャップの拡張がなされていることを特徴とする冷陰極型電子放出素子。

【請求項 4】 前記電子放出部の表面近傍には、炭素－ハロゲン結合が存在していることを特徴とする請求項 3 に記載の冷陰極型電子放出素子。

【請求項 5】 請求項 3 に記載の冷陰極型電子放出素子の駆動方法であって、製造工程で用いる最大電圧よりも高い駆動電圧で駆動することを特徴とする駆動方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像形成装置や露光装置などに応用可能な冷陰極型電子放出素子の製造方法、冷陰極型電子放出素子、及びその駆動方法に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

従来より、平面構造を有する冷陰極型の電子放出素子が知られている。表面伝導型あるいは平面型MIM素子とよばれるこれらの素子は、平坦な絶縁性の基板上に一定間隔を隔てて形成された一对の素子電極を備えるとともに、これら電極間に形成された薄膜上に電子放出部を有している。これらの素子は、単純な構造を有するため、例えば、多数個の素子を同一基板上に形成し、電子源アレイを構成するのに適している。

## 【0003】

このような電子源アレイの応用として、薄型平面ディスプレイが注目されている。その発光原理はCRTと同様であり、蛍光体の電子励起を利用するものであって、エネルギー効率がいため、低消費電力・高輝度・高コントラストの自発光型の薄型平面ディスプレイを実現することが出来る。

## 【0004】

平面型MIM素子の一例として、基板に一对の金電極が形成され、これら一对の電極間に金の不連続膜されてなるものが知られている。この構造の素子は、以下の手順によって製造される。まず、絶縁基板上に一对の平面金電極を形成する。次いで、両電極間を電氣的に導通させるのに十分な厚さを有する金の薄膜を形成する。次に、両電極に通電すると、ジュール熱によって金薄膜が溶断・破壊されて亀裂が形成され、不連続膜が得られる。不連続化直後の膜は、高抵抗状態にある。このような薄膜の通電による不連続化の手順は、「Bフォーミング」（基本[Basic]フォーミング）と呼ばれている。

## 【0005】

このようにして形成された構造に、更に「Aフォーミング（吸着アシストフォーミング）」と呼ばれる操作を施す。Aフォーミングは、炭化水素類を含有する真空中で素子に20V以下の電圧を印加することにより行われる。その結果、不連続膜に発生する高電界の作用により、数分で素子の抵抗が下がり、素子電流が増大する。

## 【0006】

Aフォーミングを施した後の素子の電極間隔部は、導電性の膜で全面が覆われ

ていることが報告されている（例えば、非特許文献1，2参照）。この導電性の膜は炭素を含む膜である。

【0007】

素子に対向する位置に第3の電極（アノード）を配置し、素子に通電するとともに、第3の電極に正電圧を印加すると、電極間に電流が観察されるとともに、素子と第3の電極間にも電流が観察される。電極間の電流を素子電流、素子と第3の電極間の電流を放出電流と定義すると、素子電流に対する放出電流の比（放出効率）は極めて小さく、 $1 \times 10^{-4}$  %程度である（例えば、非特許文献3参照）。

【0008】

次に、表面伝導型素子は、上述した平面MIM型素子と類似の構造を有するものである。報告されている例（例えば、特許文献1参照）では、表面伝導型素子は、上述した平面MIM型素子と同様に、フォーミングという工程を経て、一對の電極間に形成された導電性薄膜に電氣的に不連続な部分を形成し、活性化とよばれる工程によって導電性薄膜上に炭素を含む堆積物を堆積することにより形成される。なお、特許文献1に記載の例では、素子とアノード間に電圧を印加してプラズマを発生させ、導電性薄膜のクリーニングを行うことが記載されている。

【0009】

【非特許文献1】

Pagnia, Int. J. Electronics, 69(1990) 25

【0010】

【非特許文献2】

Pagnia, Int. J. Electronics, 69(1990) 33

【0011】

【非特許文献3】

Pagnia, Phys. Stat. Sol. (a) 108(1988) 11

【0012】

【特許文献1】

特開平11-297192号公報

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

以上説明した表面伝導型素子を多数個アレイ状に配し、各素子に対向して蛍光体を配することによって、画像表示装置を構成することができる。画像表示装置の重要な表示性能である明るさは、蛍光体の発光輝度に依存するが、放出電流と正の相関を有する。放出効率が一定でも、素子電流を大きくすれば放出電流も大きくすることが出来るので、放出電流を大きくするには、素子電流を大きくすればよい。素子電流を大きくするには素子サイズを大きくすればよいが、解像度を考慮すると素子サイズには制約があり、また熱的な安定性の点から素子電流密度には上限がある。

## 【0014】

また、上述した電氣的に不連続な部分である“亀裂”に電圧が印加されることになるが、その亀裂部分で放電を生じない電界強度に保つための電圧にも制約がある。この制約は、電流密度の上限に対する制約にもなる。

## 【0015】

以上により、放出電流を大きくするためには放出効率を大きくすることが必須であることがわかる。

## 【0016】

本発明は、上述の問題点に鑑みなされたもので、放出効率を改善することで放出電流を大きくすることを可能とする冷陰極型電子放出素子の製造方法、冷陰極型電子放出素子、及びその駆動方法を提供することを目的とする。

## 【0017】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は、基板上に間隙を隔てて一対の電極を形成する工程、前記一対の電極の間隙に、前記一対の電極にそれぞれ電氣的に接続された、亀裂部を有する導電性薄膜を形成する工程、前記導電性薄膜上に導電性堆積物からなる電子放出部を形成する工程、及び前記電子放出部にプラズマを利用した処理を施し、前記亀裂部のギャップを拡張する工程を具備する冷陰極型電子放出素子の製造方法を提供する。

## 【0018】

また、本発明は、基板上に間隙を隔てて形成された一对の電極と、前記一对の電極の間隙に形成され、前記一对の電極にそれぞれ電氣的に接続された、亀裂部を有する導電性薄膜と、前記導電性薄膜上に形成された導電性堆積物からなる電子放出部とを具備し、前記電子放出部は、プラズマを利用した処理により前記亀裂部のギャップの拡張がなされていることを特徴とする冷陰極型電子放出素子を提供する。

## 【0019】

更に、本発明は、上記冷陰極型電子放出素子の駆動方法であって、製造工程で用いる最大電圧よりも高い駆動電圧で駆動することを特徴とする駆動方法を提供する。

## 【0020】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について、より詳細に説明する。

## 【0021】

本発明では、前述の課題を解決するために以下のような手段を採用した。

## 【0022】

第1に、一对の電極間に形成された導電性薄膜の電子放出部（亀裂部）のギャップを広げることで、印加電圧の上限を大きくした。その結果、後述するように、素子動作電圧を広げることが可能となり、放出効率の改善がなされた。亀裂部のギャップを広げる方法は、素子形成後（活性化工程後）のプラズマを利用した処理であり、例えば、反応性イオンエッチング（RIE）又は化学ドライエッチング（CDE）によるエッチング処理である。

## 【0023】

反応性イオンエッチング（RIE）及び化学ドライエッチング（CDE）は、いずれも、特許文献1に示すクリーニング処理のように、素子とアノード間に電圧を印加してプラズマを発生させるものではない。即ち、反応性イオンエッチング（RIE）は、平行平板電極間に高周波を印加してプラズマを発生させ、一方の電極上に配置された素子をエネルギーをもった荷電粒子に曝すことによるエッ

チング処理であり、また化学ドライエッチング (CDE) は、素子が配置された空間とは別の空間でプラズマを発生させ、運動エネルギーが小さいラジカルとの化学的な反応によるエッチング処理である。いずれのエッチング処理によっても、放電により素子が損傷することはなく、効果的に亀裂部のギャップを広げることが出来る。

#### 【0024】

エッチング処理による亀裂部のギャップの拡張量は、特に限定されないが、通常は、0.5～1.0 nm 程度広げることで、本発明の効果を得ることが出来る。

#### 【0025】

プラズマのガス源としては、N<sub>2</sub> ガスを用いることも可能であるが、特に、ハロゲン化合物を含むガスを用いることにより、亀裂部の表面に炭素-ハロゲン結合を局在させることが出来、それによって素子表面を安定化することが出来るという利点が得られる。

#### 【0026】

冷陰極型電子放出素子においては、電極間の導電性薄膜の電子放出部 (亀裂部) で電子の放出・受容が行われるが、亀裂部の表面状態が不均一な場合は電流密度のムラが生じてしまう。その場合、局所的に電流を流しやすい場所では、素子駆動条件の微妙な揺らぎにより、放電が生ずる確率が大きくなってしまう。素子駆動条件の微妙な揺らぎとは、例えば駆動電圧の揺らぎである。特に、上述したように、印加電圧を大きくする場合には放電に対するマージンも小さくなるため、微妙な揺らぎに起因する素子破壊が問題となる。

#### 【0027】

これに対し、プラズマのガス源としてハロゲン化合物を含むガスを用いたエッチング処理により、素子表面を安定化することにより、このような問題を解決することが出来た。ハロゲン化合物としては、四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>)、クロロホルム (CHCl<sub>3</sub>)、塩化メチレン (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、トリクロロエチレン (C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>)、及びテトラクロロエチレン (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) 等のようなクロロメタン類、四弗化炭素 (CF<sub>4</sub>)、トリフルオロメタン (CHF<sub>3</sub>)、弗化メチレン

( $\text{CH}_2\text{F}_2$ )、及びテトラフルオロエチレン ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ) 等のようなフロロメタン類、 $\text{CCl}_3\text{F}$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$  等のような複数のハロゲン原子を含むクロロフルオロカーボン、それらに水素を導入した  $\text{CF}_3\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  等、又は  $\text{CBrClF}_2$ 、 $\text{CBrF}_3$  等のようなハロンを挙げることが出来る。

#### 【0028】

このようなハロゲン化合物を含むガスを用いたエッチング処理により表面に安定層が形成されていることの確認は、例えば XPS 等による原子間の結合状態の分析により行うことが出来る。ハロゲン化合物として  $\text{CF}_4$  を用いた場合、 $\text{C}-\text{F}$ 、 $\text{C}-\text{F}_2$ 、 $\text{C}-\text{F}_3$  といった結合を確認することが出来た。

#### 【0029】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。

最初に、本発明に係る電子放出素子の基本的な構造及び製造方法等について説明する。

#### 【0030】

図1及び図2に、本発明の一実施形態に係る平面型電子放出素子の構造を模式的に示す。図1は正面図であり、図2は平面図である。図1及び2において、基板1上に一对の素子電極2、3が形成されている。これら素子電極2、3の間およびその上に、導電性薄膜4、5が形成され、更に導電性薄膜4、5の間には、堆積物6が設けられている。堆積物6は導電性薄膜4、5に電氣的に接続されているとともに、電子放出部を構成する亀裂により互いに電氣的に分離されている。

#### 【0031】

以上のように構成される平面型電子放出素子において、基板1としては、絶縁性又は高抵抗材料を用いることが出来る。例えば、基板1としては、石英ガラス、クォーツ、ナトリウムガラス、ソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、リンガラスなどの  $\text{SiO}_2$  を主成分とする基板、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などのその他の絶縁性酸化物基板、 $\text{AlN}$  などの窒化物絶縁体からなる基板などから適宜、経済性や生産性などの要因を考慮して選択することが出来る。

## 【0032】

基板1の表面近傍では、 $10^7$  V/cm以上の耐圧を有することが好ましい。このため、Na<sup>+</sup>イオンなどのモバイルイオン種は基板1の表面近傍から予め除去されている必要がある。従って、ナトリウムガラスなどのモバイルイオン種を含む材料を用いる場合は、その表面に、SiNなどの拡散防止層を形成し、更にその表面にSiO<sub>2</sub>膜などの表面層を形成しておくことが望ましい。

## 【0033】

基板1上に形成される素子電極2, 3としては、導電性の金属、半導体、又は半金属材料を用いることができ、好ましくは、導電率が高く、耐酸化性の高い遷移金属、例えば、Ni、Au、Ag、Pt、Irなどが好ましい。

## 【0034】

素子電極2, 3の厚さは、数百オングストローム～数 $\mu$ m程度の範囲で、十分な導電性を有することが好ましい。また、膜厚は均一に形成されていることが好ましく、膜はがれ、浮き、めくれは極力存在しないことが好ましい。

## 【0035】

素子電極2, 3は、基板1表面に薄膜を形成し、次いでパターンニングすることにより形成される。薄膜の基板上への形成方法としては、真空蒸着や、めっき、コロイド液からの析出などの方法から適宜選択して用いることが出来る。薄膜の基板への密着性が乏しい場合は、基板の表面にナノスケールの荒れた表面を形成しておくこと、あるいは基板と薄膜の間に密着層となる第2の材料（不図示）を予め形成しておくことが望ましい。

## 【0036】

薄膜のパターンニング方法としては、マスク蒸着、レジスト露光によるパターンニングとエッチング、リフトオフ、スクリーン印刷、オフセット印刷などの方法から任意に選択して用いることが出来るが、薄膜の端部でめくれが起こりにくい方法が好ましい。

## 【0037】

素子電極2, 3の間およびその上に形成される導電性薄膜4, 5としては、素子電極2, 3と同様に、金属、半金属、半導体から選ばれた材料を用いることが

できる。例えば、Ni、Co、Fe、Pd、Au、Pt、Irなどの触媒性の遷移金属を用いることが好ましいが、これらに限定されるものではない。

#### 【0038】

導電性薄膜4、5の膜厚は、不連続となる限界程度に薄く、導電性があるのに必要十分な厚さであることが好ましい。

導電性薄膜4、5は、通常、連続膜として形成された後に、通電加熱などの方法によって電氣的に寸断されているものである。導電性薄膜4、5はのための連続膜の形成方法としては、スパッタ、CVD、MBE、レーザアブレーションなどの真空蒸着、めっきやコロイド溶液からの析出、表面をアルカンチオールなどの有機分子で安定化した金属・半導体超微粒子による自己組織化膜析出などの方法から適宜選択して用いることができる。

#### 【0039】

素子電極2、3及び導電性薄膜の幅Wd及びWfは、必要とされる放出電流量や、素子に許容される占有面積から決定される。Wd及びWfは、例えば、1mm程度とすることが出来る。また、素子電極の間隔Dgは、利用可能なパターンニング方法や、複数素子間での特性ばらつきの許容範囲などの要因に基づいて適宜決定することが出来、例えば、数十nmから数十 $\mu$ mの範囲に設定することが出来る。

#### 【0040】

導電性薄膜4、5の間に形成される堆積物6は、堆積物の原料となる気体を含む雰囲気中で、素子電極2、3間に通電し、素子を駆動することによって形成することが出来る。以下、堆積物6の形成方法について説明する。

#### 【0041】

図3に、堆積物6の形成に用いる装置の構成を示す。図3において、真空容器21には、ゲートバルブ23を介して排気手段22が接続されているとともに、流量制御手段24を介して材料ガス供給手段25が接続されている。真空容器21内には、アノード26及び素子サンプル27が配置されており、素子サンプル27の素子電極の一側、+側、及びアノード26は、配線28、29、30を介して電圧印加・測定手段10に接続されている。

## 【0042】

真空容器 21 としては、通常の真空装置に用いるメタルチャンバーを用いることができ、その到達真空度は、 $1 \times 10^{-7}$  torr 以下、好ましくは  $1 \times 10^{-10}$  torr 以下であることが望ましい。排気手段 22 は、オイルフリーの排気手段であることが好ましく、例えば、磁気浮上ターボ分子ポンプ、ダイアフラムポンプ、スクロールポンプ、イオンポンプ、チタンサブリメーションポンプ、ゲッターポンプ、ソープションポンプなどを適宜組み合わせたものを用いることが出来る。

## 【0043】

材料ガス供給手段 25 は、材料を収納した容器、材料の蒸気圧調整用の容器温度調節機構、及び材料ガスの 1 次圧調整機構から構成されている。容器内の材料は、気体、液体、固体のいずれであっても、容器温度と 1 次圧を適宜調整することができる。この材料ガス供給手段 25 は、同時に複数の材料ガスを供給できるように、複数の供給手段が並列に配置されているものであっても良い。

## 【0044】

材料ガスとしては、炭素を含む原料が適当であり、それによって堆積物 6 として炭素を主成分とする膜を形成することができる。炭素を含む原料としては、芳香族炭化水素、鎖状炭化水素をベースとした材料が幅広く用いられ、官能基によってアルコール、フェノール、チオール、エーテル、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、アミン等を挙げることが出来る。

## 【0045】

以上説明した手段と材料を用い、堆積物 6 を薄膜 4, 5 上に堆積するプロセスの好ましい 1 例について説明する。

## 【0046】

## 工程 1

図 3 に示すように、素子電極 2, 3、及び導電性薄膜 4, 5 を形成した素子サンプル 27 を真空容器 21 内に配置する。この時点では導電性薄膜 4, 5 は連続膜であり、まだ互いに電氣的に分断されていない。次いで、素子電極 2, 3 をそれぞれ配線 28, 29 に接続し、真空容器 21 内を排気する。

## 【0047】

## 工程 2

配線 28, 29 を介して素子電極 2, 3 に接続された導電性薄膜に通電する。このとき、導電性薄膜に熱が発生し、薄膜が局所的に凝集し、部分的に不連続となる個所が発生する。直ちに不連続部分は拡大し、導電性薄膜を + 側 (4) と - 側 (5) へと分断する結果、電流が殆ど流れなくなる。この時点で通電を終了する。

## 【0048】

## 工程 3

堆積物 6 の材料となるガスを真空容器内に導入し、流量、排気速度を調整することによって、一定の圧力に安定化させる。真空容器内の圧力は、例えばイオンゲージなどを用いて計測することができる。好ましくは、4 重極質量分析計などを用いて、真空容器内のガス種の組成をモニターし、制御することが出来る。真空容器内の好ましい圧力は、用いる活性化ガスに依存し、 $1 \times 10^{-1}$  から  $1 \times 10^{-8}$  torr 程度までの範囲から適宜選択することが出来る。

## 【0049】

## 工程 4

電圧印加・測定手段 10 を用いて素子に通電を行うと、放出電子、電界、熱などの作用によって、材料ガスが分解されて、材料ガスに含まれる炭素を含む堆積物が堆積する。

## 【0050】

ここで、電圧印加・測定手段 10 によって印加される電圧は、直流、三角波、矩形波、パルス波形などから適宜選択して用いることができる。

## 【0051】

## 工程 5

堆積物 6 の堆積に伴い、素子電流が増大する。通電は、素子電流が十分増大した時点で終了とする。通電終了の判断基準は、素子に必要とされる電流量や、電流-電圧特性などから決定される。

## 【0052】

## 工程 6

堆積物の堆積終了後、残留した材料ガスを十分に排気することにより、新たな堆積を抑制し、特性を安定化させる。

#### 【0053】

なお、以上の素子薄膜上に堆積物を形成する工程は、複数回繰り返しても良く、異なる組成の膜を順に重ねて堆積させることもできる。

#### 【0054】

本発明の一実施形態では、以上のように工程6を経て安定な素子形成が行われた後、更にプラズマを利用した処理を行うことで、堆積物の亀裂ギャップを広げ、高い印加電圧により素子を駆動することを可能とし、それによって高い放出効率を得るものである。

#### 【0055】

工程4、5で形成された堆積物の亀裂部は、そこでの印加電圧（活性化電圧）とギャップが平衡状態となるように形成される。即ち、活性化電圧よりも大きな電圧を印加すると、亀裂部に生じる電界強度が臨界値を越え、素子（亀裂）が放電破壊されてしまう。従って、従来の平面型電子放出素子では、駆動電圧は、活性化電圧以下に設定する必要があった。そのため、工程4、5での平衡状態で与えられる値を越える放出効率を得ることが出来なかった。

#### 【0056】

本実施形態に係る平面型電子放出素子では、堆積物の亀裂部に対するプラズマ後処理により、平衡条件から外れた広い亀裂ギャップを形成することで、活性化電圧よりも高い電圧で駆動することを可能としている。放出効率は堆積物の亀裂部に放出される電子の初速と強い相関をもつことが知られており、電子の初速は  $[V_f (\text{素子印加電圧}) - \phi (\text{表面仕事関数})]$  で与えられるため、活性化電圧よりも大きい  $V_f$  を印加することで、平衡条件を越えた高い放出効率を得ることが可能となる。

#### 【0057】

次に、本発明の一実施形態におけるプラズマ後処理の条件について説明する。

#### 【0058】

プラズマ後処理としては、例えば、 $N_2$  プラズマに曝す等により、堆積物の亀

裂部にへの物理的なエッチングにより亀裂部のギャップを広げる方法がある。また、他の方法は、R I EやC D E等の化学的なプラズマ処理を行うことである。

#### 【0059】

化学的なプラズマ処理による方法の利点は、表面状態を安定化することが出来ることである。化学的なプラズマ処理に用いるガスとしては、 $\text{CF}_4$ 等のハロゲン化合物が有効である。 $\text{CF}_4$ を用いたC D E処理では、素子表面にC-F結合が形成され、表面の安定化が促進されていることが確認されている。

#### 【0060】

図4は、以上説明した本発明の一実施形態に係る平面型電子放出素子を複数個マトリックス上に配置した画像形成装置の概略図、図5はその回路図である。

#### 【0061】

図4において、基板31上には、 $D \times 1$ 、 $D \times 2 \cdots D \times m$ のm本のX方向配線32、及び $D y 1$ 、 $D y 2 \cdots D y n$ のn本のY方向配線33が配列され、複数個の平面型電子放出素子34が、それらX方向配線32及びY方向配線33にそれぞれ接続されている。このように構成された画像形成装置は、外囲器35内に收容されている。

#### 【0062】

以下、本発明の実施例を示し、本発明についてより具体的に説明する。

#### 【0063】

##### (実施例1)

本実施例では、プラズマを利用した処理により、堆積物の亀裂部のギャップを広げた例を示す。

#### 【0064】

前述の工程6までを経た素子をR I E（反応性イオンエッチング）の装置内に配置し、 $\text{N}_2$ 雰囲気でのR I E処理を行った。R I E条件は以下に示す通りである。

#### 【0065】

基板温度：室温、

$\text{N}_2$ 圧力： $3 \times 10^{-2}$  t o r r

プラズマパワー：50W

処理時間：30秒

亀裂部のギャップの測定には、1) TEMによる直接観察、2) 亀裂部ギャップ間を流れる電流がファウラーノルドハイム型電流 (F-N電流) であるとした場合の I-V 特性からの算出値、を用いた。RIE 処理前後で各 5 p の素子に対して測定した値の分布は、RIE 処理を行わない状態では 2.8-3.2 nm であったのに対し、RIE 処理後には 3.8-4.5 nm へと広がっていることがわかった。

#### 【0066】

(実施例 2)

本実施例では、ハロゲン化合物のプラズマを用いた処理により、高い放出効率が得られた素子の例を、前述の素子形成工程にしたがって記載する。

#### 【0067】

工程 3-5 の活性化条件は、次の通りである。即ち、活性化に用いたガスはメタンであり、その圧力は  $1 \times 10^{-6}$  torr とした。活性化電圧は 18 V であり、1 ms のパルスで 30 Hz の周波数を与えた。また、活性化時間は 120 分とした。

#### 【0068】

その後、工程 6 に対応するプロセスとして、活性化原料ガスを十分に排気した後、基板温度 200 °C で 6 時間の加熱処理を行った。ここまでの処理で形成された状態を素子 1 とする。

#### 【0069】

次に、CF<sub>4</sub> 雰囲気での RIE 処理を行った。その条件は以下の通りである。

#### 【0070】

基板温度：50 °C

CF<sub>4</sub> 圧力： $1 \times 10^{-2}$  torr

プラズマパワー：30W

処理時間：20秒

このようにして RIE 処理を施した状態を素子 2 とする。

## 【0071】

これらの素子を用いて、特性評価を行った。まず素子1に対し、印加電圧の上限を評価するために、パルス幅0.1msのパルス電圧を60Hzで印加した。このときの電圧を17V、17.5V、…と0.5Vずつ大きくして測定した結果、18.5Vで素子破壊が観察された。ここでいう素子破壊とは、瞬間的に素子電流が1/2程度に減少するような状態である。

## 【0072】

このように素子破壊された素子を光学顕微鏡で観察してみると、堆積物の亀裂部付近に筋状の痕が残っており、亀裂部での放電破壊が起こったことを示している。マージンを見込むと、印加電圧の上限は17.5V程度となり、そのときの放出効率をアノード電圧=1kV/4mmの電界強度で測定すると、0.08%であった。

## 【0073】

素子2に対しても同様の評価を行った結果、素子を破壊する電圧は25Vであった。これにより、プラズマ処理により素子印加電圧の上限が高くなっていることが分かる。そこで、素子電圧=23Vとして、前述と同様の条件で放出効率を測定したところ、22%という高い放出効率を得られた。図6に、素子1および2の素子電流および放出電流のI-V特性を示す。図6において、曲線aは素子1の素子電流のI-V特性、曲線bは素子1の放出電流のI-V特性、曲線cは素子2の素子電流のI-V特性、曲線dは素子2の放出電流のI-V特性をそれぞれ示す。

## 【0074】

一方、これに対し、N<sub>2</sub>雰囲気でのRIE処理を行った場合と比較する。プラズマガスの種類による比較を行うため、RIE条件はCF<sub>4</sub>の場合と同様とした。印加電圧の上限を評価したところ、22Vで破壊した。そのため、駆動電圧を21Vとしたが、この場合の放出効率は8%であった。

## 【0075】

以上より、ガスの種類によらず、プラズマを利用した処理だけでも効率向上に対する効果は大きい。更に顕著な効果を得るためには、ガスとしてハロゲン化

合物を用いた処理が好ましいことがわかる。

#### 【0076】

##### (実施例3)

本実施例では、プラズマ処理を行った堆積物表面の結合状態を観察した結果を示す。ここでは、プラズマ処理としてCDE（ケミカルドライエッチング）を行った。その条件は以下の通りである。

#### 【0077】

基板温度：室温

ガス種：CHF<sub>3</sub>

ガス圧力： $5 \times 10^{-2}$  torr

プラズマパワー：80W

処理時間：20秒

表面結合状態の分析法としては、XPS（X線光電子分光法）を用いた。その結果は図7に示す通りであり、矢印で示したピークはエネルギーの小さい方からC-H、C-F、C-F<sub>2</sub>、C-F<sub>3</sub>の結合を示している。このことから、堆積物表面には、炭素とハロゲン（この場合はフッ素）の結合が形成されていることがわかる。

#### 【0078】

更に、この素子をArイオンスパッタで表面エッチングしたものについて、前述と同様のXPS評価を行った。この場合、C-F、C-F<sub>2</sub>、C-F<sub>3</sub>といった結合状態は観察されなかった。即ち、前述の炭素とハロゲンの結合は、堆積物の内部にはなく、表面付近に局在していることがわかる。

#### 【0079】

XPSで炭素-ハロゲン結合が観察された素子について、放出効率の評価を行った。素子印加電圧（V<sub>f</sub>）=23V、アノード電圧=1kV/4mmで測定したところ、20%の放出効率を得られた。

#### 【0080】

なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実

施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

## 【0081】

### 【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明によれば、活性化処理後のプラズマを利用した処理により、導電性薄膜の亀裂部のギャップが広げられ、それによって印加電圧を高くすることが出来、その結果、放出効率を大幅に向上させることが可能となった。特に、ハロゲン化合物を含むプラズマを利用した処理により、導電性薄膜の亀裂部表面にハロゲン－炭素結合が局在化し、それによって素子の安定性の向上が可能となった。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態に係る平面型電子放出素子の構造を模式的に示す正面図。

【図2】 本発明の一実施形態に係る平面型電子放出素子の構造を模式的に示す平面図。

【図3】 本発明の一実施形態に係る平面型電子放出素子の堆積物の形成に用いる装置の構成を示す図。

【図4】 本発明の一実施形態に係る平面型電子放出素子を複数個備えた画像表示装置の概要を示す図。

【図5】 図4の回路構成を示す図。

【図6】 実施例2における素子1および2の素子電流および放出電流のI－V特性を示す特性図。

【図7】 XPS（X線光電子分光法）による表面結合状態の分析結果を示す特性図。

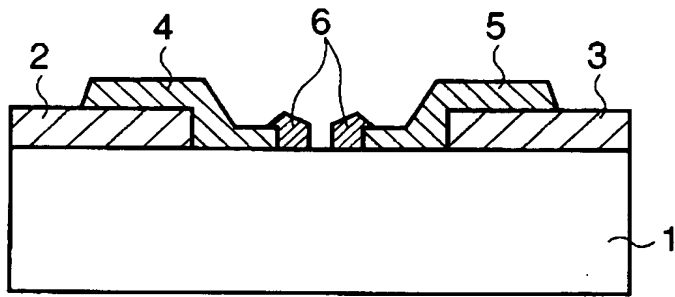
### 【符号の説明】

1・・・基板、2，3・・・素子電極、4，5・・・導電性薄膜、6・・・堆積物、10・・・電圧印加・測定手段、21・・・真空容器、22・・・排気手段、23・・・ゲートバル

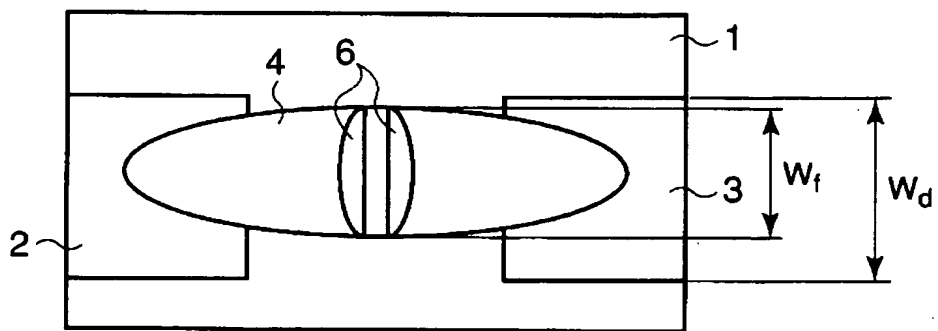
ブ、24・・・流量制御手段、25・・・材料ガス供給手段、26・・・アノード、27・・・素子サンプル、28，29，30・・・配線。

【書類名】 図面

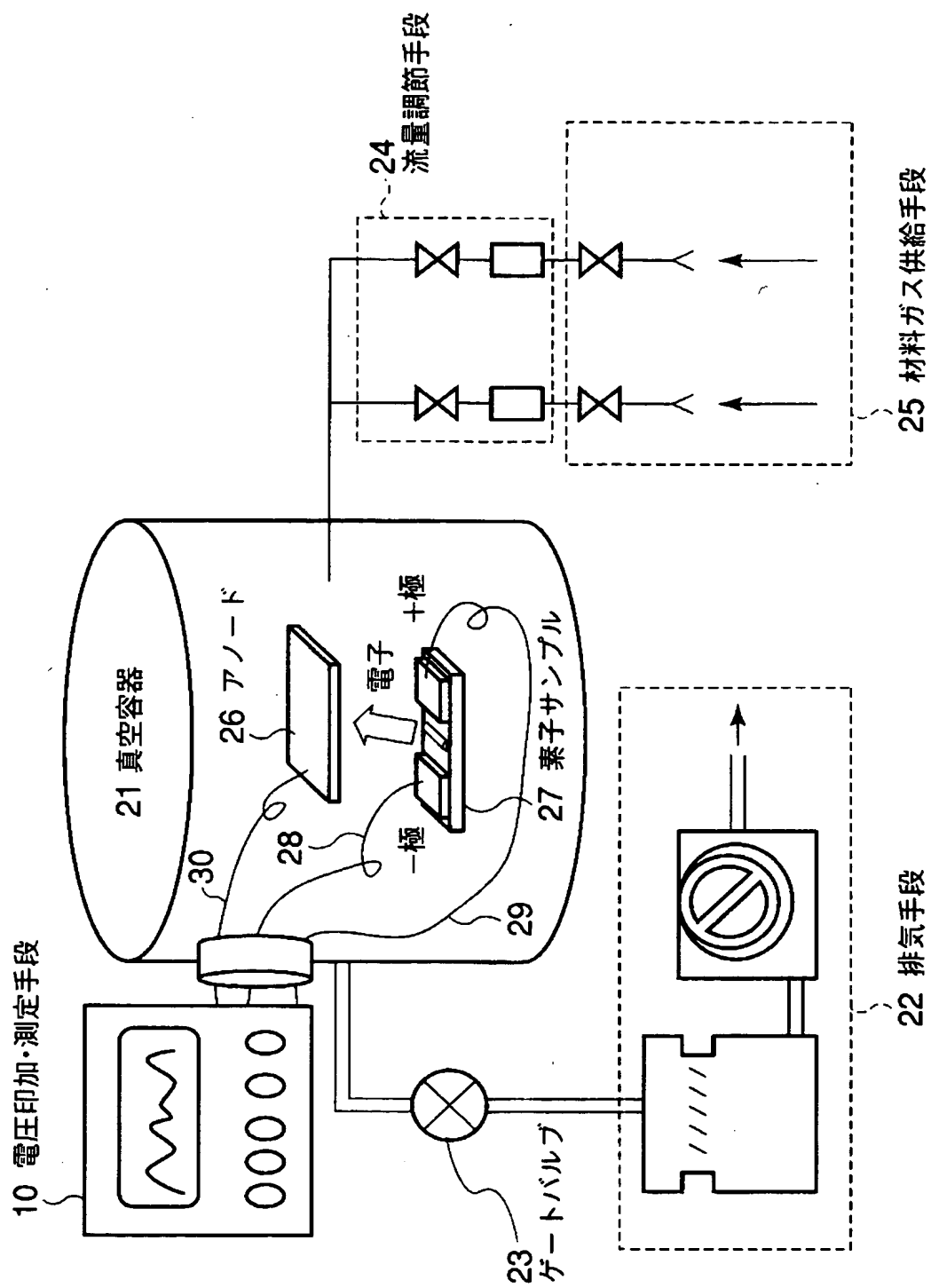
【図 1】



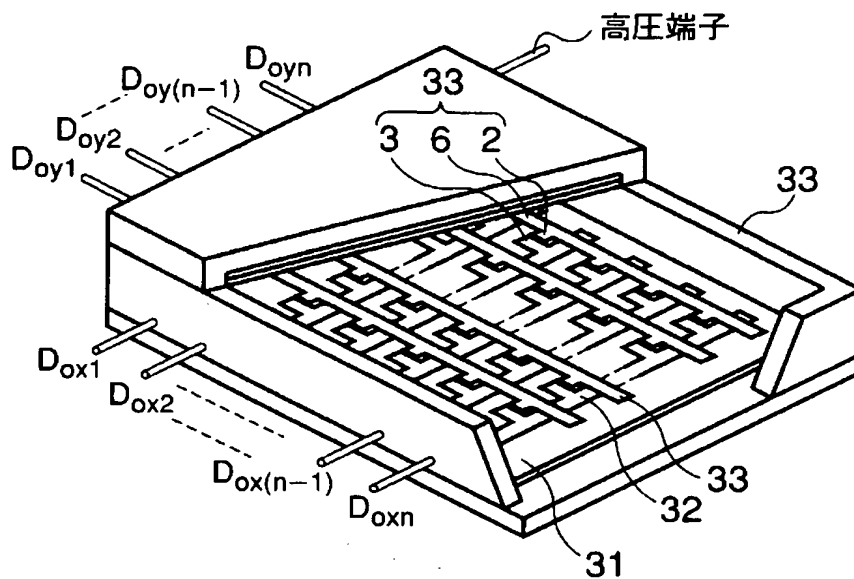
【図 2】



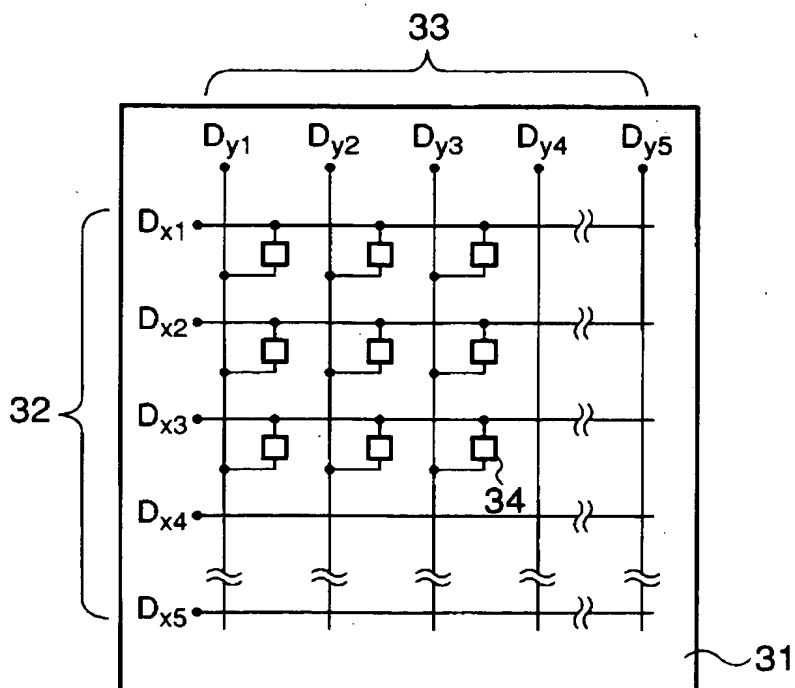
【図 3】



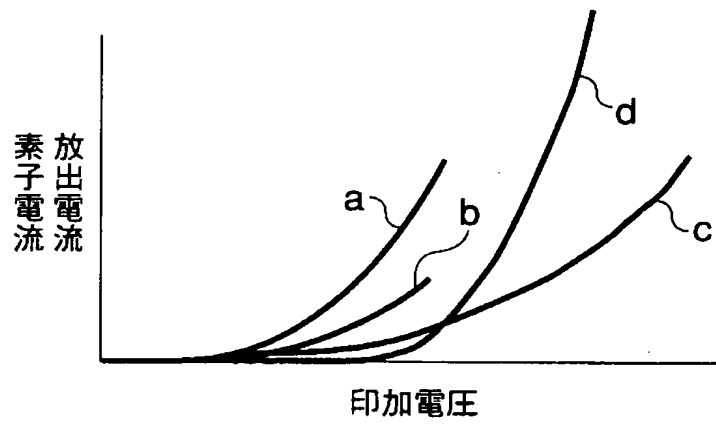
【図 4】



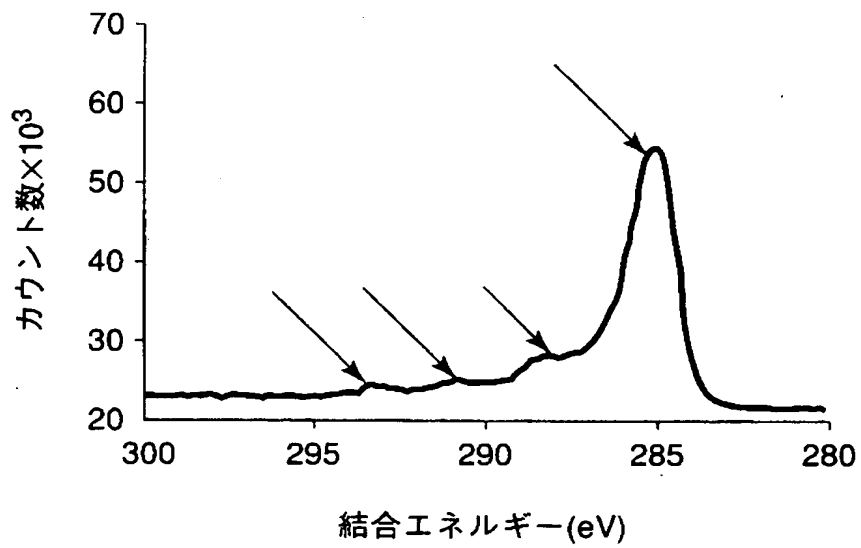
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放出効率を改善することで放出電流を大きくすることを可能とする冷陰極型電子放出素子を提供すること。

【解決手段】 基板上に間隙を隔てて一対の電極を形成する工程、前記一対の電極の間隙に、前記一対の電極にそれぞれ電氣的に接続された、亀裂部を有する導電性薄膜を形成する工程、前記導電性薄膜上に導電性堆積物からなる電子放出部を形成する工程、及び前記電子放出部にプラズマを利用した処理を施し、前記亀裂部のギャップを拡張する工程を具備することを特徴とする。

【選択図】 図1

## 出願人履歴情報

2003年 5月 9日  
名称変更  
住所変更  
東京都港区芝浦一丁目1番1号  
株式会社東芝